

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—20791

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 121/32
120/00
C 07 D 263/32

識別記号

庁内整理番号
7731—4H

7306—4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月14日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ アクリロニトリルからオキサゾールを除去する
方法

⑮ 特 願 昭54—96206

⑯ 出 願 昭54(1979)7月30日

優先権主張 ⑰ 1978年7月31日 ⑱ 米国(US)
⑲ 929774

⑳ 発 明 者 ロバート・アーサー・スマイリ
—

㉑ 出 願 人 イーアイ・デユ・ボン・ドウ・
ヌムール・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケット・ス
トリート1007

㉒ 代 理 人 弁理士 松井政広 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アクリロニトリルからオキサゾールを除去する
方法。

2. 特許請求の範囲

1. アクリロニトリルとオキサゾールとの混合物
からオキサゾールを除去する方法であつて、この
混合物を硫酸と接触させてオキサゾール硫酸塩を
生成させ、このオキサゾール硫酸塩をアクリロニ
トリルから分離することを特徴とする方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、
70 % 以上高濃度の硫酸を用いる方法。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、
蒸留、蒸発、逡過およびデカンテーションよりな
る群から選ばれた少なくとも1種類の方法によつ
て、オキサゾール硫酸塩をアクリロニトリルから
分離する方法。

4. 特許請求の範囲第2項記載の方法であつて、
蒸留、蒸発、逡過およびデカンテーションよりな
る群から選ばれた少なくとも1種類の方法によつ

て、オキサゾール硫酸塩をアクリロニトリルから
分離する方法。

5. 化合物、オキサゾール硫酸塩。

6. オキサゾールを70 % 以上高濃度の硫酸と接
触させることからなるオキサゾール硫酸塩の製造
方法。

7. オキサゾール硫酸塩からオキサゾールを分離
する方法であつて、オキサゾール硫酸塩をオキサ
ゾールと硫酸とに加水分解し、得られたオキサゾ
ールを硫酸から分離することからなる方法。

8. 特許請求の範囲第7項記載の方法であつて、
オキサゾールの硫酸からの分離を蒸留により行な
う方法。

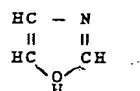
9. 特許請求の範囲第7項記載の方法であつて、
得られたオキサゾールを乾燥剤と接触させて乾燥
する方法。

10. 特許請求の範囲第7項記載の方法であつて、
オキサゾールの硫酸からの分離を、塩基の添加に
より塩基の硫酸塩を生成させ、この硫酸塩からオ
キサゾールを分離することにより行なう方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アクリロニトリルモノマーから、着色性のあるオキサゾールをオキサゾール硫酸塩として除去する方法に関する。オキサゾール硫酸塩からはオキサゾールを容易に回収できる。

いわゆるアンモキシメーション法によるアクリロニトリルの製造においては、プロピレンを触媒の存在下に約450℃でアンモニアおよび酸素と反応させる。この反応ではオキサゾールを含むいくつかの副生物が生ずる。下記構造式



を有するオキサゾールは既知化合物であつて、繊維を食する昆虫に対する殺虫剤として有用である(米国特許第3,359,158参照)。

オキサゾールは、アクリロニトリルモノマーの存在下では着色剤として特徴づけられてきた(たとえば、米国特許3,524,875; 3,686,263 および英国特許1,180,556参照)。

除去する方法に関する。本発明はまた新規物質としてのオキサゾール硫酸塩およびこれからオキサゾールを分離する方法にも関する。

オキサゾールとアクリロニトリルを含有する混合物からオキサゾールを除去する本発明の方法は、この混合物を硫酸と接触させてオキサゾール硫酸塩を生成させ、このオキサゾール硫酸塩をアクリロニトリルから分離することからなる。分離は、蒸留、蒸発、濾過またはデカンテーション、またはこれらの分離手段の2以上の組み合わせ、または当業者が想到しうる任意の他の手段により実施できる。

硫酸は、濃度が70%より高いことが必要であり、そうでないとオキサゾールと反応しないことが判明した。蒸留のような手段を利用する分離法の実例では、水がアクリロニトリル-水共沸混合物として除去されてしまうために、希硫酸が70%より高い強さ(力価)に濃縮される。

オキサゾールと硫酸の反応生成物であるオキサゾール硫酸塩(または硫酸オキサゾール)は新規

物質である。この硫酸塩からは、加水分解と蒸留にさらに塩基の硫酸塩を形成するための塩基化を行なうか、または行なわずに、オキサゾールを分離することができる。オキサゾールは水と共沸混合物(水分約3%, b.p. 68℃)を形成し、この共沸混合物からは乾燥剤または他の適当な手段を用いて水を除去することができる。オキサゾールは、水または希硫酸による抽出によつてはアクリロニトリルから除去することができない。

開始時に希硫酸を用いる蒸留操作によりアクリロニトリルからオキサゾール硫酸塩を分離する場合には、アクリロニトリル留出物が所望の低いオキサゾール濃度を有するようになるまで希硫酸または濃硫酸と共に連続的に蒸留操作をくり返すことができることは明らかであろう。

本発明は、微量の水その他の不純物が存在しうるアクリロニトリルモノマーからオキサゾールを

物質である。この硫酸塩からは、加水分解と蒸留にさらに塩基の硫酸塩を形成するための塩基化を行なうか、または行なわずに、オキサゾールを分離することができる。オキサゾールは水と共沸混合物(水分約3%, b.p. 68℃)を形成し、この共沸混合物からは乾燥剤または他の適当な手段を用いて水を除去することができる。オキサゾールは、水または希硫酸による抽出によつてはアクリロニトリルから除去することができない。

開始時に希硫酸を用いる蒸留操作によりアクリロニトリルからオキサゾール硫酸塩を分離する場合には、アクリロニトリル留出物が所望の低いオキサゾール濃度を有するようになるまで希硫酸または濃硫酸と共に連続的に蒸留操作をくり返すことができることは明らかであろう。

オキサゾール塩からアクリロニトリルを分離する処理を、たとえば蒸留により行なう場合には、オキサゾールに対してモル過剰の硫酸を使用するのが好ましい。硫酸：オキサゾールの好ましいモル比は、約2：1ないし15：1である。アクリロ

ニトリルとオキサゾールの無水混合物では、過剰の硫酸はアクリロニトリル中でのオキサゾール硫酸塩の溶解度を増大させるので、硫酸：オキサゾールの化学量論比の量が好ましい。

オキサゾール硫酸塩は、融点99～99.5℃の白色の結晶質固体である。これは水溶性で、水中では加水分解してオキサゾールと硫酸に戻る。本明細書で詳細に述べるオキサゾール硫酸塩の製造・単離法のほかに、オキサゾール硫酸塩をとかさないう無水媒質（例、ケトンおよび炭化水素）中でオキサゾールを濃硫酸または発煙硫酸で中和することによつても、オキサゾール硫酸塩を製造することができる。

アンモキシデーション反応法により製造されたアクリロニトリルからオキサゾールを除去する処理は、このプロセスの最終段階においてアクリロニトリルを高沸点副生物から分離する工程の直前に設けられた分離装置で行なうことができる。たとえば、このプロセスの最後から2番目の工程が共沸蒸留によるアクリロニトリルの乾燥である

場合、本発明の分離処理は、この乾燥工程と最終工程（アクリロニトリルの精製）との間に設けられた蒸発器で実施することができる。乾燥工程からの生成物を蒸発器に導入し、これに硫酸も同時に加える。生成したオキサゾール硫酸塩は、蒸発器の塔底付近から取り出され、オキサゾールをほとんど或いはまったく含有しないアクリロニトリルは製品塔に送られ、ここでアンモキシデーションプロセスの最終工程としてアクリロニトリルが高沸点不純物から分離される。オキサゾールの除去は、硫酸を最終の製品塔に直接添加することによつても行なうことができる。

アクリロニトリルの貯蔵安定性および着色のないことは、このモノマー中に存在するオキサゾールの量によつて左右される。本発明の方法は、オキサゾールを任意の所望水準まで除去するのに利用でき、最終製品中のオキサゾールの量は監視できる。オキサゾールは完全に除去することができるが、約75 ppmまでの少量ならアクリロニトリル中に残つていても構わない場合がある。すなわ

ち、除去費用と、アクリロニトリル中に容認されうる着色度とのかねあいでこのような少量のオキサゾールが許容されると決定された場合である。

オキサゾールと色の発現に関連して、アンモキシデーションプロセスの最終工程にあるアクリロニトリルは、そのオキサゾールの含有量に関係なく無色であることを指摘しておく。色は時間と共に発現する。着色のメカニズムはわかつていないが、オキサゾールとアクリロニトリルとの反応を伴う。

オキサゾールとアクリロニトリルの反応生成物は、ナイロン、絹および羊毛ならびにその他の天然および合成基材の染色に有用であることが判明した。ナイロン上では、オキサゾール-アクリロニトリル染料は紫外光線のもとで蛍光を発することが認められた。

本明細書で着色度を表わすのに用いた単位は、APHA 単位である。APHA とは、アメリカ公衆衛生協会の略称であり、APHA 単位の測定は、アメ

リカ公衆衛生協会（米国、ニューヨーク）発行のテキスト：「水、下水および産業廃棄物の標準検査法」第11版（1955）にしたがって行なつた。

具体的には、APHA 着色度の測定に用いる方法は次のとおりであつた。

液体試料を Carey 分光光度計の1cmのセルに入れ、別のビーム経路に置かれた対照用の1cmのセルには蒸留水を入れる。装置を可視光線形式にセットする。波長600nm でゼロ吸光度調整を行ない、その後、分光光度計を600nm から300nm へ50nm /分の速度で下降させながら、連続吸光度の記録を取る。得られた記録計のチャートから1cm 380nm での吸光度を読み取り、次の計算式によつて APHA 着色度に換算する。

$$\text{APHA 着色度} = 380\text{nm での吸光度} \times 568$$

'568' という数は、1cm のセルでの380nm の吸光度を、もともとの APHA 着色度規格のより大きなセル長さに対応させるための因子である。

15 未満の APHA 着色度は人間の視覚にとつて

100mlのアクリロニトリル=80g (2.51モル)

0.064g × 80 = 0.0512gのオキサゾール

(0.00074モル)

無色であるが、これより高い値は黄色の濃淡を示し、数値が大きいほど、黄色の強さが大きい。0ないし500のスケールで、色の強さは、無色、微淡黄色、淡黄色、黄色、濃黄色および強濃黄色にわたる。

以下、実施例により本発明を例示する。

実施例1〜9および比較例A〜D

200mlの丸底フラスコと、冷却管つきの蒸留ヘッドからなる簡単な蒸留装置を組み立てた。この中で一連の同一の蒸留操作を行なった。各蒸留は6±0ppm (0.064g)のオキサゾールを含有する乾燥アクリロニトリル100mlで開始し、蒸留の前に各種の酸または各種の濃度および量の硫酸を添加した。各蒸留(大気圧で)中に正確に75mlの留出物を捕集し、留出物中のオキサゾール濃度を気相クロマトグラフィー('Chromosorb' 104を充填した10フィート×1/8インチ、すなわち3.05m×3.2mmのカラム、160℃で等温測定、Hewlett-Packard 5730A型、フレイム電離検出器)で測定した。結果は次の表に示す。

表

例	添加した酸	量、g (モル)	酸/オキサゾールのモル比	留出物中のオキサゾール(ppm)
対照	なし	-	-	740
実施例				
1	120% H ₂ SO ₄	0.35 (0.004)	5.4	140
2	96% H ₂ SO ₄	0.42 (0.004)	5.4	30
3	96% H ₂ SO ₄	0.63 (0.006)	8.1	10
4	96% H ₂ SO ₄	0.21 (0.002)	2.7	200
5	96% H ₂ SO ₄	0.15 (0.0015)	2.0	320
6	50% H ₂ SO ₄	0.84 (0.004)	5.4	60
7	40% H ₂ SO ₄	1.05 (0.004)	5.4	90
8	20% H ₂ SO ₄	2.1 (0.004)	5.4	100
9	10% H ₂ SO ₄	4.2 (0.004)	5.4	150

比較例

A	85% H ₃ PO ₄	0.49 (0.004)	5.4	460
B	ベンゼンスルホン酸	0.68 (0.004)	5.4	留出せず(1)
C	トルエンスルホン酸	0.74 (0.004)	5.4	留出せず(1)
D	メタンスルホン酸	0.41 (0.004)	5.4	留出せず(1)

(1)急速な重合が起つて、留出物は生じなかつた。

上のデータは、硫酸はオキサゾールの除去に有用であるのに対し、リン酸は比較的效果がなく、他のスルホン酸類は固体を生成する反応を引き起こすことを示している。10%程度の弱い硫酸も蒸留法では使用できるが、効果はより高濃度の硫酸に比べて低くなる。オキサゾールに対する硫酸のモル過剰量が大きい程、オキサゾールの除去の効果はより大きくなる。モル比が2では、除去量は最初のオキサゾールの半分にも達しないが、モル比が8になると96%以上のオキサゾールの減少率が得られる。すなわち、H₂SO₄/オキサゾールのモル比が8以上では完全に近いオキサゾールの除去が達成されうる。

上の表に示した各濃度でH₂SO₄が有用であるの

は、蒸留中に濃度が70%より高濃度に増大することに帰因する。後出の実施例15では、H₂SO₄の濃度が70%をこえないとオキサゾール硫酸塩が生成しないことが実証されている。

実施例 10

プラントの蒸留塔から採取したアクリロニトリルの実質的に乾燥した試料をガスクロマトグラフィーで分析したところ、720ppmのオキサゾールを含有することが認められた。

オキサゾール0.036g (0.00052モル)を含有することになる50g (0.9423モル)の上記試料を、96%硫酸0.50g (無水基準で硫酸0.48gを含有、0.00488モル)と共に蒸留装置に入れ、沸点77℃の留出物50mlが集まるまで大気圧でフラッシュ蒸留した。硫酸/オキサゾールのモル比は無水基準で9.4であつた。留出物を分析すると、約10ppmのオキサゾールを含有することが判明した。

実施例 11

実施例10の方法によつて、96%硫酸0.25g

(0.00244モル)を添加した試料をフラッシュ蒸留した(硫酸/オキサゾールのモル比4.6)。留出物は90ppmのオキサゾールを含有していた。

この留出物からオキサゾールをさらに除去するために、留出物を追加の硫酸と共に、所望のオキサゾールの低濃度が得られるまで、1回または2回以上再蒸留してもよい。各再蒸留処理において、硫酸の濃度および硫酸/オキサゾールのモル比は上述のように変更できる。

実施例 12

実施例10の方法によつて、96%硫酸0.786g(0.00770モル)を添加した試料をフラッシュ蒸留した(硫酸/オキサゾールのモル比14.8)。留出物は検出しうるオキサゾールを含有していなかった。

実施例 13

市販のアクリロニトリルモノマーの試料をガスクロマトグラフィーで分析すると、370ppmのオキサゾールを含有することが判明した。

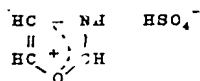
オキサゾール0.074g(0.00107モル)を含有

することになる200g(3.77モル)の上記試料を、96%硫酸0.4g(無水基準で0.384g、0.0039モルの硫酸を含有)と共に蒸留装置に入れ、5段オルダーショー(Oldershaw)塔を通して200mmHgで蒸留した。38~39℃の沸点の留出物を捕集した。硫酸/オキサゾールのモル比は3.65であつた。留出物を分析すると、0.07%の水を含有し、検出可能なオキサゾールを含有していなかった。

実施例 14

純オキサゾール0.9g(0.1モル)を200mlの無水アクリロニトリルにとかした溶液に、9.8gの100%硫酸(0.1モル)を添加した。生成した固体を吸引ろ過器でろ取し、200mlのアセトン中にスラリー化し、再ろ過した。このろ過ケーキを5時間真空乾燥した。乾燥したオキサゾール硫酸塩は、シャーブに99~99.5℃の融点を示した。この固体は水にすぐ溶解し、これはガスクロマトグラフィーによる分析でオキサゾールの存在を示した。デュエトロ化ジメチルスルホキシド中でのオキサゾ

ール硫酸塩のNMRスペクトルは、3個のオキサゾールプロトンと、2個の硫酸のプロトンを示した。したがつて、オキサゾール硫酸塩の構造は次のように表わせる。



実施例 15

本実施例は、オキサゾールと反応するには硫酸の濃度が70%をこえていなくてはならないということを示す。

ジフェニルアミンとオキサゾールは塩基の強さが同程度である。オキサゾール(pKa 0.8)に関しては、J.Chem.Soc.(B) 1969,p.273を、ジフェニルアミン(pKa 0.79)に関しては、Gordon et al.,The Chemist's Companion,Wiley(1972),p.59を参照されたい。したがつて、ジフェニルアミンと反応してジフェニルアミン塩を形成する酸と実質的に同一強度の酸は、オキサゾールと反応してオキサゾール塩を形成しよう。

小びんに入れた各種強度の硫酸10gに、1gのジフェニルアミンを添加した。各びんを激しく振り混ぜて、固体のアミンを酸と十分に混合した。結果は次のとおりであつた。

96%硫酸-溶液

90%硫酸-溶液

80%硫酸-溶液

70%硫酸-ジフェニルアミンは不溶性のまま

60%硫酸-ジフェニルアミンは不溶性のまま

50%硫酸-ジフェニルアミンは不溶性のまま

40%硫酸-ジフェニルアミンは不溶性のまま

すなわち、ジフェニルアミンの溶解(恐らくジフェニルアミン硫酸塩を生成)には、70%をこえる濃度の硫酸が必要である。上記の70% H_2SO_4 のスラリーを、追加の70% H_2SO_4 で100gに希釈したが、固体分は未溶解のままであつた。これはアミンの塩が生成していなかったことを示す。アミン塩が生成していれば、追加の70% H_2SO_4 を添加したときに溶解するはずである。オキサゾールとジフェニルアミンはpKaが同様であるから、オ

キサゾールは70%硫酸では塩を形成しないと断定できる。

実施例 16

0.42%のオキサゾールを含有するアクリロニトリルを、容量40ガロン(151.4ℓ)の10段充てん塔での共沸蒸留により乾燥した。ハート・カット留出物の1ガロン(3.785ℓ)づつのカットを採取し、オキサゾールについて分析した。オキサゾールを0.6%以上含有している(最大3%含有)カットをすべて1ガロンのガラスびんに入れた。各びんに工業用の96% H_2SO_4 を添加してオキサゾールを中和した。1晩放置後、析出したオキサゾール硫酸塩を各びんの1ガロンの液体から分別し、いっしょにして、真空乾燥器の中でアクリロニトリルの除去(乾燥)を行なった。

次に単離工程として、449gのオキサゾール硫酸塩を200mℓの蒸留水に加えてスラリー化し、300mℓの濃 NH_4OH を攪拌および冷却下に滴下した。中和後、オキサゾールを40段の1インチ(2.54cm)オルダシヨ-塔から大気圧で留出さ

熱もなかつたが、少量の白いふわふわした沈殿が生成した。これを大気圧で約10mℓの留出物が捕集されるまで蒸留した。蒸留ポットに色の変化は起らず、水が残っている残留液体は透明であつた。ガスクロマトグラフィー分析によると、留出物にオキサゾールは含まれていなかった。

実施例 18

0.22%のオキサゾールを含有する乾燥(水分0.07%)アクリロニトリルに96% H_2SO_4 を添加して、固体状のオキサゾール硫酸塩を単離した。オキサゾール硫酸塩は、分別および乾燥の容易な白色結晶性固体として分離された。

実施例 19

各種の量のオキサゾールを含有するアクリロニトリル(40ppmの重合禁止剤も含有)に対して、43℃での加速された着色安定性試験を行なった。結果は次のとおりである。

特開昭55-20791(6)
せ、一定沸点のオキサゾール留出物152gを捕集した(回収率82%)。オキサゾールの沸点は68℃であつた。分析により、オキサゾール生成物中に約3%の水の存在が示され、これは4A型分子ふるい上での乾燥により除去された。オキサゾールの屈折率(n_D^{25})は1.4248であつた。

実施例 17

390ppmのオキサゾールを含有するアクリロニトリル約20mℓをビーカーに入れ、96% H_2SO_4 を1滴たらした。白濁状の沈殿が生成したが、熱は発生せず、またアクリロニトリルの重合の徴候もなかつた。濾過後の透明な濾液のガスクロマトグラフィー分析によると、30ppmのオキサゾールしか残っていなかつた。酸をもう1滴添加すると、目に見える効果はなかつたが、ガスクロマトグラフィー分析の示すオキサゾール濃度は20ppmに減少していた。

次に、390ppmのオキサゾールを含有する同じ無水アクリロニトリル50mℓに、約10滴の96% H_2SO_4 を滴下した。色の変化は起らず、発

オキサゾール ppm	APHA 着色度		
	1月後	2月後	3月後
200	216	449	471
100	34	230	392
50	12	85	128
25	4	18	37
12.5	0	4	重合

この試験は、一般的に見て、オキサゾールの量と着色の程度および速度との関係を示している。オキサゾール分の低い試料の3ヶ月後の重合は、このような低濃度のオキサゾールを含有するアクリロニトリルの重合性が、より高濃度のオキサゾールを含有するアクリロニトリルに比べて高いことを示すのかもしれない。所望に応じて、このような低濃度のオキサゾールを含有するアクリロニトリルの重合を阻止するために、より高濃度の重合禁止剤を使用してもよい。

特許出願人 イー・アイ・デュ・ボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 松 井 政 広(外2名)